

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-071949

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
C08J 5/18  
C08J 7/02  
G02F 1/1335  
G02F 1/13363  
// C08L 1:10

(21)Application number : 2000-265652

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.2000

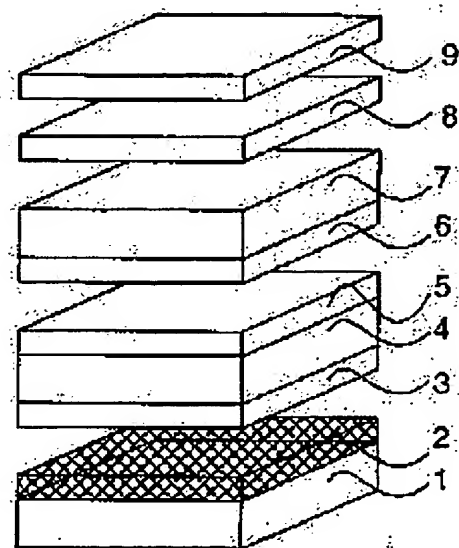
(72)Inventor : OGAWA MASATAKA

(54) OPTICAL COMPENSATION SHEET, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL  
DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To optically compensate a liquid crystal cell with only a cellulose acetate film.

SOLUTION: The optical compensation sheet composed of a sheet of a cellulose acetate film containing cellulose acetate having an acetylation degree within the range of 59.0-61.5%, having an Re retardation value within the range of 20-200 nm, having an Rth retardation value within the range of 70-400 nm and having an absolute value of the maximum curl value within the range of 0-20/m under 25°C temperature and 65% relative humidity surroundings, is used for a liquid crystal display device.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-71949

(P2002-71949A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

2 H 0 4 9

C 0 8 J 5/18

C E P

C 0 8 J 5/18

C E P

2 H 0 9 1

7/02

C E P

7/02

C E P A

4 F 0 7 1

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

4 F 0 7 3

1/13363

1/13363

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-265652(P2000-265652)

(22)出願日

平成12年9月1日(2000.9.1)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 小川 雅隆

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

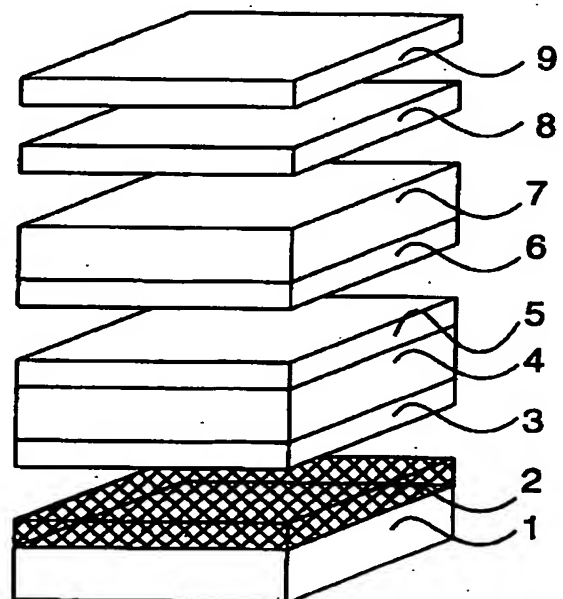
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学補償シート、偏光板およびそれを用いた液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 セルロースアセテートフィルムのみで、液晶セルを光学的に補償する。

【解決手段】 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、R e レターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、R t h レターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にある光学補償シートを液晶表示装置に利用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする光学補償シート：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである】。

【請求項2】 前記のセルロースアセテートフィルムの少なくとも一方の面に、蒸気を吹き付ける処理がされていることを特徴とする請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項3】 前記の蒸気が、水、塩化メチレン、酢酸メチル、アセトン、あるいは、それらの混合物を蒸発させた蒸気であることを特徴とする請求項2に記載の光学補償シート。

【請求項4】 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする偏光板：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである】。

【請求項5】 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光板との間に配置される二枚の透明保護膜の一方が、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション

値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである】。

【請求項6】 液晶セルがVAモード、TNモード、またはn-ASMモードの液晶セルである請求項5に記載の液晶表示装置。

【請求項7】 反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている反射型液晶表示装置であって、反射板と偏光膜の間に、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムが配置され、セルロースアセテートフィルムが、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする反射型液晶表示装置：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである】。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースアセテートからなる光学補償シートおよびそれをを用いた偏光板と液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セルロースアセテートフィルムは、その強靱性と難燃性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。セルロースアセテートフィルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースアセテートフィルムは、液晶表示装置にも用いられている。セルロースアセテートフィルムには、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板には、セルロースアセテートフィルムを用いることが普通である。液晶表示装置の光学補償シートには、逆に光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィ

ルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通である。

【0003】以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアセテートフィルムを使用することが一般的な原則であった。欧州特許0911656A2号明細書には、従来の一般的な原則を覆して、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが開示されている。このセルロースアセテートフィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入することにより表示品位の高い液晶表示装置の得られることが記載されている。

【0004】また、光学補償シートを応用した $\lambda/4$ 板は、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途を有している。しかし、 $\lambda/4$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ を達成しているものが大部分であった。特開平5-27118号および同5-27119号の各公報には、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸が直交するように積層させた $\lambda/4$ 板が開示されている。二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ であれば、理論的には、可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ 板として機能する。

【0005】特開平10-68816号公報に、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる $\lambda/4$ 板が開示されている。特開平10-90521号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる $\lambda/4$ 板が開示されている。以上のポリマーフィルムとしては、ポリカーボネートのような合成ポリマーの延伸フィルムが使用されていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記の光学補償シートを用いれば、ある程度液晶セルを光学的に補償可能であるが、さらに表示品位を改善する余地がある。また、光学補償シートを応用した従来の $\lambda/4$ 板においては、二枚のポリマーフィルムを積層することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成することができる。しかし、そのためには、二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する必要がある。一枚のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板も提案されている。しかし、広い波長領域で $\lambda/4$ が達成されている一枚のフィルムは、ほとんど存在していない。さらに、一枚のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板を液晶表示装置に組み込んで使用しても、液晶表示装置の視野角が期待される程には改善されないことも判明した。

【0007】そして、前記の光学補償シートとしてセルロースアセテートフィルムを用いると、セルロースアセテートフィルムがカールして様々な問題を生じる場合がある。カールは、フィルムの厚さ方向に密度分布や可塑性分布や、溶剤乾燥工程で生じる収縮歪みの分布が存在しているためと考えられる。また、セルロースアセテートからなる光学補償シートは、さまざまな環境で使用される。例えば自動車搭載用の液晶ディスプレイ等のように高温、高湿下で使用される場合もある。従って、セルロースアセテートフィルムには、さまざまな環境での変形、すなわちカール値が小さいことが求められる。さらに、セルロースアセテートを、偏光板と貼り合わせる工程または偏光板の保護膜として用いるために偏光膜と貼り合わせる工程において、カール値が大きいと貼り合わせ時に気泡が入るなどの故障を生じやすくなり、このことからカール値が小さいことが要求される。

【0008】本発明の目的は、セルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートを提供し、セルロースアセテートフィルムのみで、液晶セルを光学的に補償することである。また本発明の目的は、一枚のセルロースアセテートフィルムにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成することである。さらにまた、本発明の目的は、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することである。さらにまた、本発明の目的は、セルロースアセテートフィルムによって光学的に補償された液晶表示装置を提供することである。さらにまた、本発明の目的は、気泡の混入の少ない偏光板を提供し、それを用いた、表示欠陥の少ない液晶表示装置を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記

(1)～(3)の光学補償シート、下記(4)の偏光板および下記(5)～(7)の液晶表示装置により達成された。

(1) 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、下記式(I)により定義される $R_e$ レターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義される $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする光学補償シート。レターデーション値は、波長550nmでの測定値である。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。一般にカールは、幅

方向、長手方向の二方向で測定するが、本明細書中、カール値とは、両者のうちの大きい値を意味する。

(2) 前記のセルロースアセテートフィルムの少なくとも一方の面に、蒸気を吹き付ける処理がされていることを特徴とする(1)に記載の光学補償シート。

【0010】(3) 前記の蒸気が、水、塩化メチレン、酢酸メチル、アセトン、あるいは、それらの混合物を蒸発させた蒸気であることを特徴とする(2)に記載の光学補償シート。

(4) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする偏光板。レターデーション値は、波長550nmでの測定値である。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。

【0011】(5) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光板との間に配置される二枚の透明保護膜の一方が、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置。レターデーション値は、波長550nmでの測定値である。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。

(6) 液晶セルがVAモード、TNモード、またはn-ASMモードの液晶セルである(5)に記載の液晶表示装置。

【0012】(7) 反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている反射型液晶表示装置であって、反射板と偏光膜の間に、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテートフィルムが配置され、セルロースアセテートフィルムが、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式

(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする反射型液晶表示装置。レターデーション値は、波長550nmでの測定値である。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。

【0013】

【発明の効果】本発明者は、欧州特許0911656A2号明細書に開示されているセルロースアセテートフィルムを改良して、フィルムのみで液晶セルを光学的に補償することに成功した。セルロースアセテートフィルムへの添加剤(具体的には、二つの芳香族環を有する芳香族化合物)の種類と量あるいは製造条件(例えば、フィルムの延伸条件)を調節することによって、波長550nmでのReレターデーション値が20乃至200nmであり、Rthレターデーション値が70乃至400nmであるセルロースアセテートフィルムが得られる。このセルロースアセテートフィルムは、液晶セルを光学的に補償するために十分な光学的異方性を有している。従って、一枚のセルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートが得られる。

【0014】そして、セルロースアセテートフィルムの素材と製造方法を調節することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成する光学補償シート( $\lambda/4$ 板)を提供することに成功した。さらに、この光学補償シート( $\lambda/4$ 板)を液晶表示装置に取り付けて使用することにより、視野角が著しく改善される。一枚のセルロースアセテートフィルムを用いて広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる光学補償シート( $\lambda/4$ 板)が得られたことで、従来の二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する工程が不要となった。

【0015】偏光板の保護膜は、一般にセルロースアセテートフィルムからなる。上記のセルロースアセテートフィルムを偏光板の一方の保護膜として用いると、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加できる。そして、光学補償シートのカール値を調節することにより、偏光板への気泡の混入を防止

でき、欠陥の少ない偏光板を得ることができる。なお、酢化度が59.0未満のセルロースアセテートフィルムを使用すると、上記の光学異方性を容易に達成できるが、セルロースアセテートフィルムとしての物性が低下する。本発明では、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートフィルムを使用し、他の手段（上記の添加剤や製造条件の調節）で上記のレターデーション値を達成することにより、光学的異方性と物性の双方が優れたセルロースアセテートフィルムを得ている。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】 [フィルムのレターデーション] フィルムのReレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式（I）および（II）で定義される。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式（I）および（II）において、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率である。式（I）および（II）において、 $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率である。式（II）において、 $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率である。式（I）および（II）において、 $d$ は、単位をnmとするフィルムの厚さである。本明細書中、特に記載のないレターデーション値は、波長550nmでの測定値を意味する。

【0017】本発明では、セルロースアセテートフィルムのReレターデーション値を20乃至200nmに、そして、Rthレターデーション値を70乃至400nmに調節する。また、Reレターデーション値を20乃至70nmに、そして、Rthレターデーション値を70乃至400nmに調節することがより好ましい。液晶表示装置に二枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムのRthレターデーション値は70乃至200nmであることが好ましい。液晶表示装置に一枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムのRthレターデーション値は150乃至400nmであることが好ましい。

【0018】光学補償シートを $\lambda/4$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したReレターデーション値（Re450）が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したReレターデーション値（Re590）が120乃至160nmであり、そして、 $Re590 - Re450 \geq 2nm$ の関係を満足することが好ましい。 $Re590 - Re450 \geq 5nm$ であることがさらに好ましく、 $Re590 - Re450 \geq 10nm$ であることが最も好ましい。

【0019】[カール値]カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法（ANSI/ASCPH1.29-1985、Method-A）に従い測定した。ポ

リマーフィルムを、幅方向に35mm、長手方向に2mmの大きさに切り取った後、カール板に設置する。これを温度25℃、相対湿度65%の環境下に1時間調湿後カール値を読みとる。そして同様に、ポリマーフィルムを、幅方向に2mm、長手方向に35mmの大きさに切り取った後、カール板に設置する。これを温度25℃、相対湿度65%の環境下に1時間調湿後カール値を読みとる。一般にカールは、幅方向、長手方向の二方向で測定するが、本明細書中、カール値とは、両者のうちの大きい値を意味する。カール値は、曲率半径（m）の逆数で表す。フィルムの流延時の支持体（ドラムまたはバンドなど）に接する面が内巻きになるカールを+（プラス）、外巻きになるカールを-（マイナス）で表示する。ポリマーフィルムのカール値の絶対値は、0乃至20/mの範囲にあることが好ましく、0乃至15/mの範囲にあることがさらに好ましい。以上のような性質を有する光学補償シートあるいはそれを応用した $\lambda/4$ 板は、以下に述べる材料と方法により製造することができる。

20 【0020】[セルロースアセテート] 本発明では、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを使用する。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースエステルは、粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $Mw/Mn$ （ $Mw$ は質量平均分子量、 $Mn$ は数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $Mw/Mn$ の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

30 【0021】[レターデーション上昇剤] セルロースアセテートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用する。0.1乃至10質量部の範囲で使用する。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

40 【0022】芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好まし

く、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

【0023】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。

【0024】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0025】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O

一、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 : -CO-O-  
c 2 : -CO-NH-  
c 3 : -アルキレン-O-  
c 4 : -NH-CO-NH-  
c 5 : -NH-CO-O-  
c 6 : -O-CO-O-  
c 7 : -O-アルキレン-O-  
c 8 : -CO-アルケニレン-  
c 9 : -CO-アルケニレン-NH-  
c 10 : -CO-アルケニレン-O-  
c 11 : -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-  
c 12 : -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-  
c 13 : -O-CO-アルキレン-CO-O-  
c 14 : -NH-CO-アルケニレン-  
c 15 : -O-CO-アルケニレン-

【0026】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0027】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が



特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0028】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0029】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。

【0030】〔赤外線吸収剤〕各波長におけるレターデーション値を調整するため、赤外線吸収剤をポリマーフ

イルムに添加することができる。赤外線吸収剤は、ポリマー100重量部に対して、0.01乃至5重量部の範囲で使用することが好ましく、0.02乃至2重量部の範囲で使用することがより好ましく、0.05乃至1重量部の範囲で使用することがさらに好ましく、0.1乃至0.5重量部の範囲で使用することが最も好ましい。二種類以上の赤外線吸収剤を併用してもよい。赤外線吸収剤は、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、800乃至1000nmの波長領域に最大吸収を有することがさらに好ましい。赤外線吸収剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0031】赤外線吸収剤としては、赤外線吸収染料または赤外線吸収顔料を用いることが好ましく、赤外線吸収染料を用いることが特に好ましい。赤外線吸収染料には、有機化合物と無機化合物が含まれる。有機化合物である赤外線吸収染料を用いることが好ましい。有機赤外線吸収染料には、シアニン化合物、金属キレート化合物、アミニウム化合物、ジイモニウム化合物、キノン化合物、スクアリリウム化合物およびメチン化合物が含まれる。赤外線吸収染料については、色材、61〔4〕215-226（1988）、および化学工業、43-53（1986、5月）に記載がある。

【0032】赤外線吸収機能あるいは吸収スペクトルの観点で染料の種類を検討すると、ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料が優れている。ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料には、ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料（米国特許5380635号明細書および特願平8-189817号明細書記載）、シアニン染料（特開昭62-123454号、同3-138640号、同3-211542号、同3-226736号、同5-313305号、同6-43583号の各公報、特願平7-269097号明細書および欧州特許0430244号明細書記載）、ピリリウム染料（特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載）、ジイモニウム染料（特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載）、ピラゾロピリドン染料（特開平2-282244号記載）、インドアニリン染料（特開平5-323500号、同5-323501号の各公報記載）、ポリメチン染料（特開平3-26765号、同4-190343号の各公報および欧州特許377961号明細書記載）、オキソノール染料（特開平3-9346号明細書記載）、アントラキノン染料（特開平4-13654号明細書記載）、ナフタロシアニン色素（米国特許5009989号明細書記載）およびナフトラクタム染料（欧州特許568267号明細書記載）が含まれる。

【0033】〔セルロースアセテートフィルムの製造〕ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフイ

10

20

30

40

50



ルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0034】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェントールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0035】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する

任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0036】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0037】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0038】次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12

℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0039】さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0040】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0041】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310

号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0042】セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0043】セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ま

しく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【0044】セルロースアセテートフィルムは、さらに延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。セルロースアセテートフィルムの厚さは、40乃至140 $\mu$ mであることが好ましく、70乃至120 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

【0045】〔セルロースエステルフィルムのカールコントロール処理〕セルロースエステルフィルムのカールさせたい表面に、蒸気を吹き付けることで所望のカール値を得ることができる。具体的は、発生したカールの外側の面に蒸気を吹き付ければよい。吹き付ける蒸気としては、水、塩化メチレン、酢酸メチル、アセトン、あるいは、それらの混合物を蒸発させた蒸気であることが好ましい。蒸気として水蒸気を用いる場合の水蒸気の温度は、100乃至150 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが好ましい。好ましい蒸気の一例として、蒸気の主成分を塩化メチレンおよび酢酸メチルとする蒸気を挙げることができる。この場合、塩化メチレンと酢酸メチルの合計が蒸気全体に対して、100～50質量%の範囲含み、さらに、アセトンを0乃至50質量%の範囲含む蒸気であることがさらに好ましい。

【0046】〔偏光板〕偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記のセルロースアセテートフィルムを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。セルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。また、セルロースアセテートフィルムを $\lambda/4$ 板として使用する場合は、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角度が実質的に45 $^{\circ}$ になるように配置する。実質的に45 $^{\circ}$ とは、40乃至50 $^{\circ}$ であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角度は、41乃至49 $^{\circ}$ であることが好ましく、42乃至48 $^{\circ}$ であることがより好ましく、43乃至47 $^{\circ}$ であることがさらに好ましく、44乃至46 $^{\circ}$ であることが最も好ましい。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角度が実質的に45 $^{\circ}$ になるように配置することで円偏光板を形成することができる。

【0047】〔 $\lambda/4$ 板の用途〕 $\lambda/4$ 板または円偏光板は、光ディスクの書き込み用ピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として用いることができる。また、様々な表示装置において、 $\lambda/4$ 板または円偏光板を利用できる。 $\lambda/4$ 板や円偏光板が利用できる表示装置には、カソード・レイ・チューブ（CRT）、プラズマ・ディスプレイ・パネル（PDP）、フィールド・エミッション・ディスプレイ（FED）、無機ELデバイス、有機ELデバイスや液晶表示装置がある。本発明に従う $\lambda/4$ 板や円偏光板を用いることで、表示面における外光の反射を低減することができる。液晶表示装置では、位相差板を光学補償に用いることもできる。 $\lambda/4$ 板または円偏光板は、液晶表示装置、特に反射型液晶表示装置において有利に用いることができる。

【0048】〔液晶表示装置〕上記のセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、または上記のセルロースアセテートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に好ましく用いられる。その液晶表示装置の特徴により、光学異方性セルロースアセテートフィルム（光学補償シート）のレターデーションは適当な値が決定される。

〔透過型液晶表示装置〕透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。二枚のセルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムのRt hレターデーション値は70乃至200nmであることが好ましい。一枚のセルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムのRt hレターデーション値は150乃至400nmであることが好ましい。偏光板では、液晶セルと偏光膜との間に配置される透明保護膜として、上記のセルロースアセテートフィルムを用いる。一方の偏光板の（液晶セルと偏光膜との間の）透明保護膜のみ上記のセルロースアセテートフィルムを用いるか、あるいは双方の偏光板の（液晶セルと偏光膜との間の）二枚の透明保護膜に、上記のセルロースアセテートフィルムを用いる。液晶セルは、VAモードまたはTNモードであることが好ましい。

【0049】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625および特公平7-69536号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した液晶セルが含まれる。具体的には、MVA（SID97、Digest of tech. Papers（予

稿集) 28 (1997) 845、SID99、Digest of tech. Papers (予稿集) 30 (1999) 206及び特開平11-258605号公報記載)、SURVIVAL (月刊ディスプレイ、第6巻、第3号(1999) 14記載)、PVA (Asia Display 98、Proc. of the 18<sup>th</sup> Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998) 383記載)、Para-A (LCD/PDP International '99で発表)、DDVA (SID98、Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 838記載)、EOC (SID98、Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 319記載)、PSHA (SID98、Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 1081記載)、RFFMH (Asia Display 98、Proc. of the 18<sup>th</sup> Inter. Display res. Conf. (予稿集)

(1998) 375記載)、HMD (SID98、Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 702記載)が含まれる。その他に(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(IWD' 98、Proc. of the 5<sup>th</sup> Inter. Display Workshop. (予稿集) (1998) 143記載)も含まれる。

【0050】TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

【0051】[反射型液晶表示素子]図1は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。図1に示す反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板

(1)、反射電極(2)、下配向膜(3)、液晶層(4)、上配向膜(5)、透明電極(6)、上基板(7)、 $\lambda/4$ 板(8)、そして偏光膜(9)からなる。下基板(1)と反射電極(2)が反射板を構成する。下配向膜(3)～上配向膜(5)が液晶セルを構成する。 $\lambda/4$ 板(8)は、反射板と偏光膜(9)との間の任意の位置に配置することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極(2)と下配向膜(3)との間、または上配向膜(5)と透明電極(6)との間に設けることが好ましい。図1に示す反射電極(2)の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造(特許275620号公報記載)を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は(表面に凹凸構造を導入する代わりに)、偏光膜の片側(セル側あるいは外側)に光拡散フ

イルムを取り付けてもよい。

【0052】液晶セルは、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型またはHAN (Hybrid Aligned Nematic) 型であることが好ましい。TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至100°であることが好ましく、50乃至90°であることがさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み(d)との積( $\Delta nd$ )の値は、0.1乃至0.5 $\cdot\mu m$ あることが好ましく、0.2乃至0.4 $\mu m$ あることがさらに好ましい。STN型液晶セルのツイスト角は、180乃至360°であることが好ましく、220乃至270°であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み(d)との積( $\Delta nd$ )の値は、0.3乃至1.2 $\mu m$ あることが好ましく、0.5乃至1.0 $\mu m$ あることがさらに好ましい。HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が0乃至45°であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み(d)との積( $\Delta nd$ )の値は、0.1乃至1.0 $\mu m$ あることが好ましく、0.3乃至0.8 $\mu m$ あることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。反射型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモードの方が好ましい。

【0053】[ゲストホスト反射型液晶表示素子]図2は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。図2に示すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板(11)、有機層間絶縁膜(12)、金属反射板(13)、 $\lambda/4$ 板(14)、下透明電極(15)、下配向膜(16)、液晶層(17)、上配向膜(18)、上透明電極(19)、光拡散板(20)、上基板(21)および反射防止層(22)が、この順に積層された構造を有する。下基板(11)および上基板(21)は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板(11)と有機層間絶縁膜(12)の間には、TFT(23)が取り付けられている。液晶層(17)は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー(24)により形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入して得られる。光拡散板(20)を設ける代わりに、金属反射板(13)の表面に凹凸を付けることで、金属反射板(13)に光拡散機能を付与してもよい。反射防止層(22)は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

【0054】図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。図3に示すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板(31)、有機層間絶縁膜(32)、コレステリックカラー反射板(33)、 $\lambda/4$ 板(34)、下透明電極(35)、下配向膜(36)、液晶層(37)、上配向膜(38)、上透明電極(39)、上基板(41)および反射防止層(42)が、この順に積層された構造を有する。下基板(31)および上基板(41)は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板(31)と有機層間絶縁膜(32)との間には、TFT(43)が取り付けられている。 $\lambda/4$ 板(34)は、光拡散板としても機能させてもよい。液晶層(37)は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー(44)により形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入して得られる。上透明電極(39)と上基板(41)の間には、ブラックマトリックス(45)が取り付けられている。反射防止層(42)は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

【0055】本発明に従う $\lambda/4$ 板は、図1で説明したの反射型液晶表示装置の $\lambda/4$ 板(8)、そして、図2および図3で説明したゲストホスト反射型液晶表示素子\*

の $\lambda/4$ 板(24)および(34)として使用できる。 $\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、同8-36174号、同10-268300号、同10-292175号、同10-293301号、同10-311976号、同10-319442号、同10-325953号、同10-333138号、同11-38410号の各公報に記載がある。本発明に従う $\lambda/4$ 板は、上記各公報記載のゲストホスト反射型液晶表示素子にも利用することができる。

【0056】

【実施例】(光学特性の測定) 作製したポリマーフィルム(光学補償シート)について、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長450nm、550nmおよび590nmにおけるレターデーション(R<sub>e</sub>)値およびR<sub>t h</sub>レターデーションを測定した。

【0057】[実施例1]

(光学補償シートの作製) 下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0058】

#### セルロースアセテート溶液組成

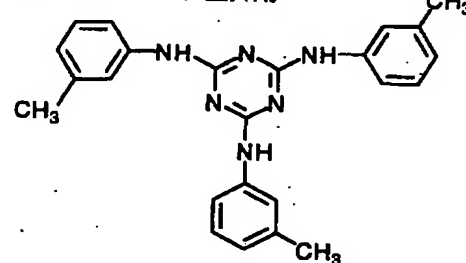
酢化度60、9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール(第3溶媒)	11質量部

【0059】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0060】

【化1】

レターデーション上昇剤



【0061】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15質量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50℃で30秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルムを製造した。得られたフィルムの膜厚は80μmあった。さらに、得られたポリマーフィルムにはカーリングが発生した。発生したカーリングの外側の面に対して、125℃の水

蒸気を吹き付けた。このときのフィルムの温度は90℃で、吹き付ける水蒸気量は5kg/時間、吹き付け時間は5秒であった。得られたポリマーフィルム（光学補償シート）TAC-1について、光学特性とカールを測定した。結果は第1表に示す。

#### 【0062】【実施例2】

（光学補償シートの作製）実施例1と同様に、セルロースアセテートフィルムを作製した。吹き付ける蒸気として塩化メチレンガスを用い、フィルムの温度を40℃、吹き付ける蒸気量を5kg/時間、吹き付け時間を5秒にした以外は実施例1と同様にカールコントロール処理\*

第1表

フィルム	Re (測定波長 5 5 0 n m)	R t h	カール値 2 5 ℃、 6 5 % R H
実施例 1	4 0 n m	1 3 0 n m	— 5
実施例 2	4 0 n m	1 3 0 n m	— 4
比較例 1	4 0 n m	1 3 0 n m	— 2 3

#### 【0065】【実施例3】

（偏光板の作製）延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムTAC-1をケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。TAC-1と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付け、TAC-1の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0°とした。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）をケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

【0066】【実施例4】実施例2で作製したセルロースアセテートフィルムTAC-2を用いた以外は、実施例3と同様にして、偏光板を作製した。

※

第2表

偏光板	偏光板中の気泡	耐久性評価	
		剥離	気泡
実施例3	なし	なし	なし
実施例4	なし	なし	なし
比較例2	あり	あり	あり

【0070】（垂直配向型液晶セルへの実装による視野角評価）垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例3、4および比較例2で作製した偏光板

50

\*を行い、光学補償シートを作製した。得られたポリマーフィルム（光学補償シート）TAC-2について、光学特性とカールを測定した。結果は第1表に示す。

#### 【0063】【比較例1】

（光学補償シートの作製）実施例1と同様に、セルロースアセテートフィルムを作製した。カールコントロール処理は行わなかった。得られたポリマーフィルム（光学補償シート）TAC-3について、光学特性とカールを測定した。結果は第1表に示す。

#### 【0064】

#### 【表1】

※【0067】【比較例2】比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムTAC-3を用いた以外は、実施例3と同様にして、偏光板を作製した。

#### 【0068】【偏光板の評価】

（偏光板中の気泡の確認）実施例3、4および比較例2で作製した偏光板について、偏光板中の気泡の有無を目視で調べた。結果を第2表に示す。

（偏光板の耐久性評価）実施例3、4および比較例2で作製した偏光板をアクリル系接着剤を用いてガラス板に貼り付け、恒温、加圧下でエイジングした後、90℃の恒温槽に入れ、1000時間放置した。そして、光学補償シートと偏光膜の剥離の有無、および気泡の発生の有無を目視で調べた。結果を第2表に示す。

#### 【0069】

#### 【表2】

を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装



置について、測定機（E Z-Contrast 160D、E L D I M社製）を用いて視野角特性を測定した。コントラスト10、階調反転の無い視野角領域の結果を第3表に示す。

（TN型液晶セルへの実装による視野角評価）TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例3、4および比較例2で作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り\*10

\*付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機（E Z-Contrast 160D、E L D I M社製）を用いて視野角特性を測定した。コントラスト10、階調反転の無い視野角領域の結果を第3表に示す。

【0071】

【表3】

第3表

偏光板	垂直配向型液晶セルの視野角		TN型液晶セルの視野角	
	上下	左右	上下	左右
実施例3	>160°	>160°	45°	160°
実施例4	>160°	>160°	45°	160°
比較例2	>160°	>160°	45°	160°

【0072】【実施例5】

20※テート溶液（ドープ）を調製した。

（光学補償シートの作製）下記の組成のセルロースアセテ※

【0073】

セルロースアセテート溶液組成

酢化度59.7%のセルロースアセテート	117.87質量部
実施例1のレターデーション上昇剤	1.18質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	9.19質量部
ジフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	4.60質量部
トリベンジルアミン	2.36質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	609.37質量部
メタノール（第2溶媒）	53.00質量部
1-ブタノール（第3溶媒）	11質量部

【0074】得られたドープを、ガラス板上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は2.5質量%であった。セルロースアセテートフィルムをガラス板から剥離し、100℃で10分間乾燥した後、120℃で20分間乾燥させた。乾燥後の残留溶剤量は2.1%であった。乾燥させたフィルムを適当な大きさに切断した後、130℃で流延方向とは平行な方向に1.4倍に延伸した。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、そのままの状態室温雰囲気下に取り出し冷却した。得られたフィルムの膜厚は102μmあった。また、溶剤残留量は0.1質量%であった。さらに、得られたポリマーフィルムに発生したカールの外側の面に対して、125℃の水蒸気を吹き付けた。このときのフィルムの温度は90℃で、吹き付ける水蒸気量は5kg/時間、吹き付け時間は5秒であった。得られたポリマーフィルム（光学補償シート）TAC-4について、光学特性とカールを

測定した。結果は第4表に示す。

【0075】【実施例6】

（光学補償シートの作製）吹き付ける蒸気として塩化メチレンガスを用い、フィルムの温度を40℃、吹き付ける水蒸気量を5kg/時間、吹き付け時間を5秒にした以外は実施例5と同様に、ポリマーフィルムを作製した。得られたポリマーフィルム（光学補償シート）TAC-5について、光学特性とカールを測定した。結果は第4表に示す。

【0076】【比較例3】

（光学補償シートの作製）蒸気の吹き付け処理をしなかったこと以外は実施例5の作製と同様に、ポリマーフィルムを作製した。得られたポリマーフィルム（光学補償シート）TAC-6について、光学特性とカールを測定した。結果は第4表に示す。

【0077】

【表4】

第4表

光学補償 シート	R e		R t h	カール値 25℃、65%RH
	450nm	550nm	550nm	
実施例5	116nm	137nm	137nm	-7
実施例6	116nm	137nm	137nm	-5
比較例3	116nm	137nm	137nm	-25

## 【0078】〔実施例7〕

(円偏光板の作製) 延伸したポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例5で作製したセルロースアセテートフィルム(TAC-4)を鹼化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。TAC-4の遅相軸と偏光軸との角度は、45°に調整した。市販のセルロースアセテートフィルム(フジタックTD80UF、フジ写真フィルム(株)製)を鹼化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして実施例3の円偏光板を作製した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域(450~590nm)において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

## 【0079】〔実施例8〕

(円偏光板の作製) 実施例6で作製したセルロースアセテートフィルム(TAC-5)を用いた以外は、実施例7と同様にして円偏光板を作成した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域(450~590nm)において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

## 【0080】〔比較例4〕

10\* (円偏光板の作製) 比較例3で作製したセルロースアセテートフィルム(TAC-6)を用いた以外は、実施例7と同様にして円偏光板を作成した。

## 【0081】(円偏光板の評価)

## (1) 円偏光板中の気泡の確認

実施例7、8および比較例4で作製した円偏光板について、円偏光板中の気泡の有無を目視で調べた。結果を第5表に示す。

## (2) 円偏光板の耐久性評価

実施例7、8および比較例4で作製した円偏光板を、アクリル系接着剤を用いてガラス板に貼り付け、高温、加圧下でエイジングした後、90℃の恒温槽に入れ、1000時間放置した。そして、光学補償シートと偏光膜の剥離の有無、および気泡の発生の有無を目視で調べた。結果を第5表に示す。

## (3) 実装による視野角評価

実施例7、8および比較例4で作製した円偏光板を反射型液晶パネルに実装し、測定機(EZ Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて視野角特性を測定した。コントラスト3の視野角領域の結果を第5表に示す。

## 30 【0082】

## \* 【表5】

第5表

円偏光板	円偏光板中の気泡	耐久性評価		視野角	
		剥離	気泡	上下	左右
実施例7	なし	なし	なし	131°	121°
実施例8	なし	なし	なし	131°	121°
比較例4	あり	あり	あり	131°	120°

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。

【図2】図2は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。

【図3】図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。

## 【符号の説明】

1 下基板

2 反射電極

3 下配向膜

4 液晶層

5 上配向膜

6 透明電極

7 上基板

8 λ/4板

9 偏光膜

11 下基板

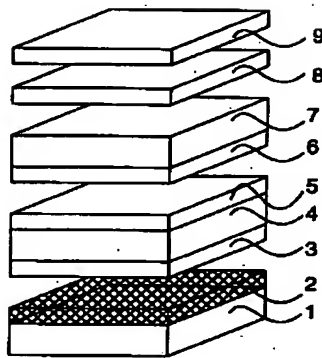
12 有機層間絶縁膜

50 13 金属反射板

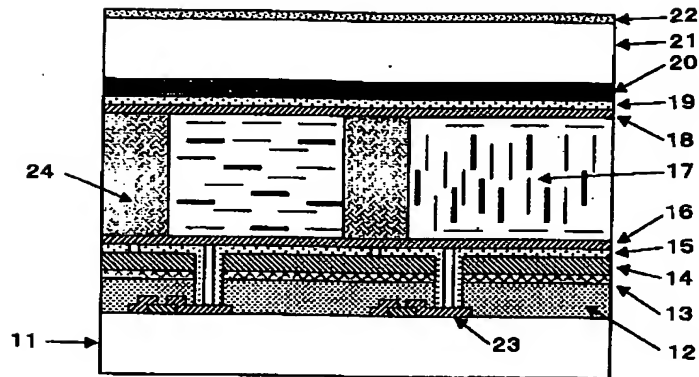
14  $\lambda/4$ 板  
 15 下透明電極  
 16 下配向膜  
 17 液晶層  
 18 上配向膜  
 19 上透明電極  
 20 光拡散板  
 21 上基板  
 22 反射防止層  
 23 TFT  
 24 スペース  
 31 下基板

\* 32 有機層間絶縁膜  
 33 コレステリックカラー反射板  
 34  $\lambda/4$ 板  
 35 下透明電極  
 36 下配向膜  
 37 液晶層  
 38 上配向膜  
 39 上透明電極  
 41 上基板  
 10 42 反射防止層  
 44 スペース  
 \* 45 ブラックマトリックス

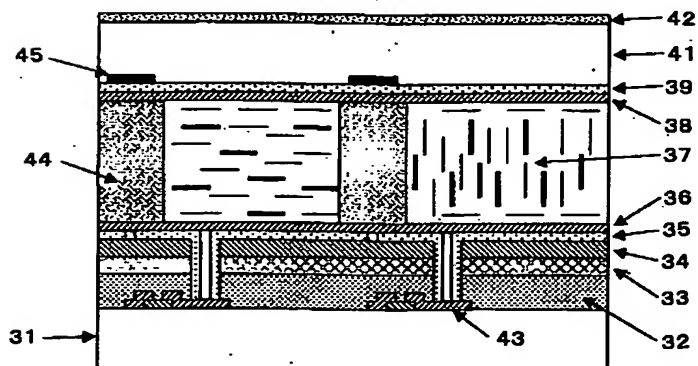
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

// C08L 1:10

識別記号

F I

C08L 1:10

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA07 BA26 BA27  
BB03 BB33 BB43 BB51 BB62  
BC02 BC14 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA14Z  
FB02 HA07 HA10 HA12 KA02  
KA03 KA10 LA04 LA11 LA12  
4F071 AA09 AA80 AC03 AC05 AC15  
AC19 AE04 AE19 AF13 AF31  
AF31Y AF35 AF35Y AF47  
AH19 BA02 BB02 BB07 BC01  
BC12  
4F073 AA10 AA32 BA03 BB01 EA04